

## TRI-COLOR WHITE LIGHT LED LAMP

Publication number: JP2002060747

Publication date: 2002-02-26

Inventor: MUELLER GERD O; MUELLER-MACH REGINA B;  
LOWERY CHRISTOPHER H

Applicant: LUMILEDS LIGHTING US LLC

Classification:

- International: C09K11/08; C09K11/56; C09K11/77; H01L33/00;  
C09K11/08; C09K11/56; C09K11/77; H01L33/00;  
(IPC1-7): C09K11/08; C09K11/56; H01L33/00

- European: C09K11/77M2D; C09K11/77N2D; H01L33/00B3B

Application number: JP20000335228 20000927

Priority number(s): US19990405947 19990927

Also published as:



WO0124229 (A3)

WO0124229 (A2)

EP1145282 (A3)

EP1145282 (A2)

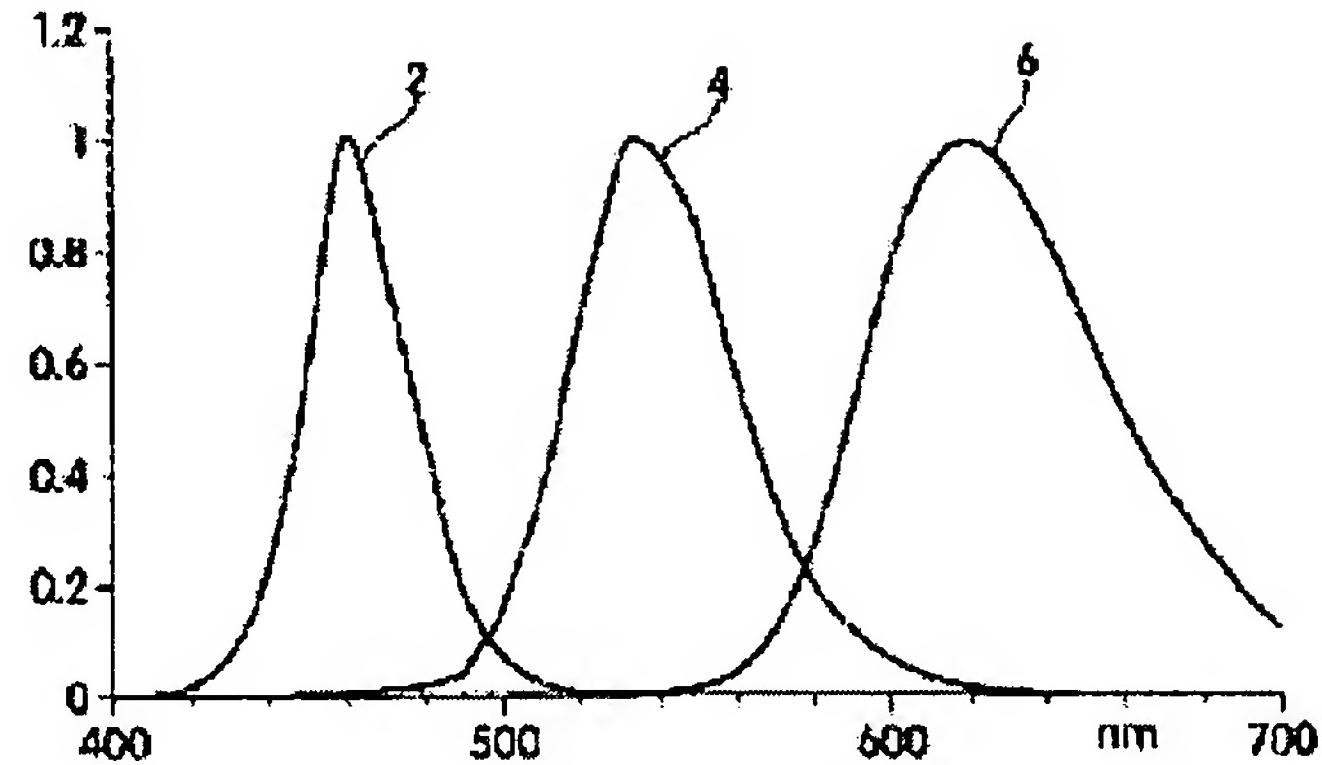
US6686691 (B1)

[more >>](#)

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP2002060747

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a tri-color white light LED lamp comprising a mixture of two phosphors and a light emitting diode(LED) for an excitation energy source. **SOLUTION:** This tri-color white light LED lamp emitting white light comprises, in particular, a mixture of two phosphors each having a host sulfide material capable of absorbing the radiation emitted from an LED, particularly a blue LED; specifically, a mixture of three light sources for the light to be emitted from each of two phosphors and the light to be emitted from an LED but not absorbed; wherein the phosphor, because of being adaptable to the radiation emitted from the LED, can include a dopant same as a rare earth ion; the power fraction for each of the sources can be changed so as to achieve favorable color rendering. Furthermore, this tri-color white light LED lamp comprises an alternative means to a green LED containing a single green phosphor capable of absorbing the radiation from a blue LED, and the device thus obtained gives green light valuable in high absorption efficiency and high luminance, etc.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-60747

(P2002-60747A)

(43)公開日 平成14年2月26日(2002.2.26)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 09 K 11/08  
11/56  
H 01 L 33/00

識別記号

C P C

F I

C 09 K 11/08  
11/56  
H 01 L 33/00

デマコード\*(参考)

J 4 H 0 0 1  
C P C 5 F 0 4 1  
N

審査請求 未請求 請求項の数29 O.L 外国語出願 (全 25 頁)

(21)出願番号 特願2000-335228(P2000-335228)

(22)出願日 平成12年9月27日(2000.9.27)

(31)優先権主張番号 09/405947

(32)優先日 平成11年9月27日(1999.9.27)

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 500507009

ルミレッズ ライティング ユーエス リ  
ミテッドライアビリティ カンパニー  
アメリカ合衆国 カリフォルニア州  
95131 サン ホセ ウエスト トリンプ  
ル ロード 370

(72)発明者 ゲルト オー ミューラー

アメリカ合衆国 カリフォルニア州  
95132 サン ホセ スウェイガート ロ  
ード 3491

(74)代理人 100059959

弁理士 中村 稔 (外9名)

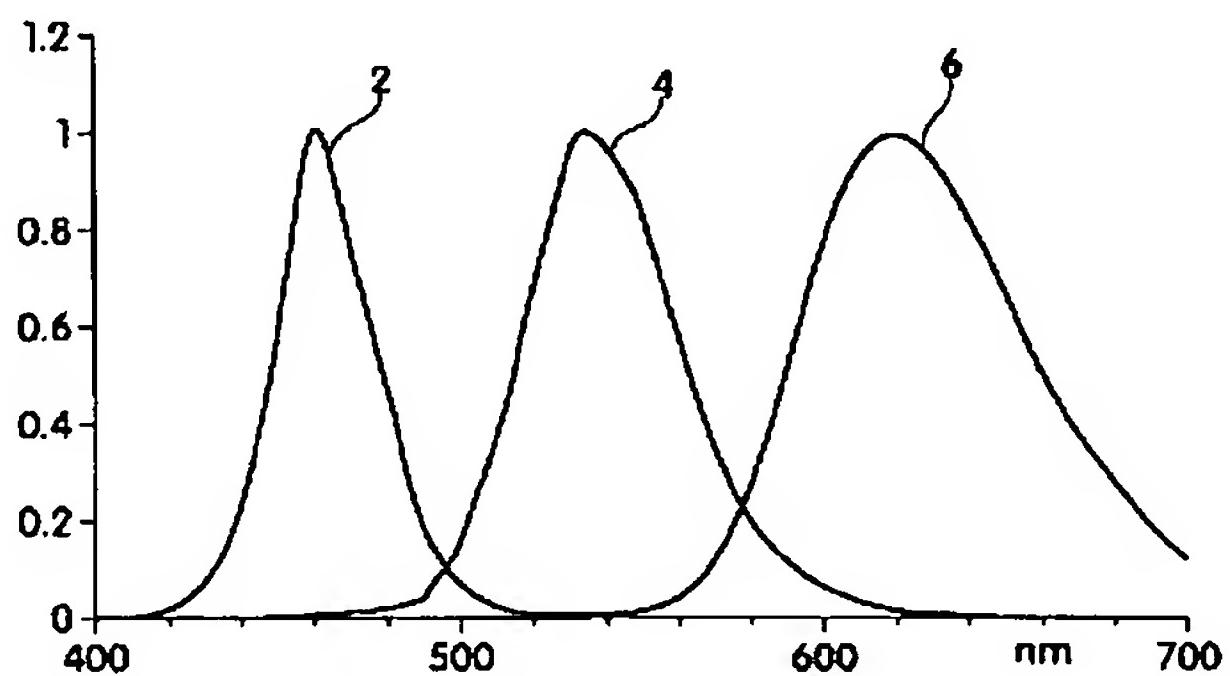
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 3色型白色光LEDランプ

(57)【要約】

【課題】 本発明は3色型ランプに関する。ランプは、2つの蛍光体の混合物と、励起エネルギー源としての発光ダイオードとを含む。

【解決手段】 本発明は、白色光を発生する3色型ランプに関する。特に本発明は、発光ダイオード、特に青色LEDにより放出される放射線を吸収できるホスト硫化物材料を持つような2つの蛍光体を含む蛍光体混合物に関する。この構成は、2つの蛍光体から放射される光およびLEDから放射される吸収されない光の3つの光源の混合を準備する。蛍光体は、LEDからの放出放射線に関して蛍光体の適合を可能にするために、希土類イオンなどの同じドーパントを包含することができる。各々の光源のパワー比率は、良好な演色が達成されるように変えることができる。本発明はまた、青色光LEDからの放射線を吸収する単一の緑色蛍光体を含む緑色光LEDの代替手段に関する。得られた装置は、高い吸収効率および高い発光等価値を持つ緑色光をもたらす。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 各々がホスト硫化物材料と希土類ドーパントとを含み、且つ、1つの共通な発光ダイオードによって励起可能であるような、第1の蛍光体と第2の蛍光体との混合物を含むことを特徴とする組成物。

【請求項2】 前記ドーパントは、 $\text{Eu}^{2+}$  および  $\text{Ce}^{3+}$  から成るグループより選択されることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 前記ドーパントは、前記第1および第2の蛍光体において同じであることを特徴とする請求項2に記載の組成物。

【請求項4】 前記ドーパントは  $\text{Eu}^{2+}$  であることを特徴とする請求項3に記載の組成物。

【請求項5】 前記ドーパントは  $\text{Ce}^{3+}$  であることを特徴とする請求項3に記載の組成物。

【請求項6】 前記硫化物は、 $\text{CaS}$ 、 $\text{SrS}$ 、及び、チオ没食子酸塩からなるグループから選択されることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項7】 前記チオ没食子酸塩は  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$  であることを特徴とする請求項6に記載の組成物。

【請求項8】 前記第1の蛍光体は緑色蛍光体であり、且つ、前記第2の蛍光体は赤色蛍光体であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項9】 前記第1の蛍光体は  $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$  であることを特徴とする請求項8に記載の組成物。

【請求項10】 前記第2の蛍光体は、 $\text{SrS : Eu}$  および  $\text{CaS : Eu}$  から成るグループから選択されることを特徴とする請求項8に記載の組成物。

【請求項11】 前記ドーパントは、約0.1モル%から約8モル%までの濃度で存在することを特徴とする請求項3に記載の組成物。

【請求項12】 前記第1の蛍光体はホスト材料  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$  を含み、且つ、前記ドーパントは、約2モル%から約4モル%までの濃度で存在することを特徴とする請求項11に記載の組成物。

【請求項13】 前記第2の蛍光体はホスト材料  $\text{SrS}$  を含み、且つ、前記ドーパントは、約0.3モル%から約0.8モル%までの濃度で存在することを特徴とする請求項12に記載の組成物。

【請求項14】 前記共通の発光ダイオードは青色光発光ダイオードであることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項15】 各々の蛍光体は、約450ナノメートルから約480ナノメートルまでの波長の放射線により励起可能であることを特徴とする請求項14に記載の組成物。

【請求項16】 前記組成物は微粒子であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項17】 請求項1に記載の蛍光体を含むことを特徴とするランプ。

【請求項18】 各々がホスト材料と希土類ドーパントとを含み、第1の蛍光体は発光ダイオードにより励起可能であり、且つ、第2の蛍光体は第1の蛍光体の放射により励起可能であるような、第1の蛍光体と第2の蛍光体との混合物を含むことを特徴とする組成物。

【請求項19】 各々の蛍光体は、青色光発光ダイオードにより励起可能であることを特徴とする請求項18に記載の組成物。

【請求項20】 前記第1の蛍光体は緑色蛍光体であり、且つ、前記第2の蛍光体は赤色蛍光体であることを特徴とする請求項19に記載の組成物。

【請求項21】 光の模様を放射する発光ダイオードと、各々がホスト硫化物材料と希土類ドーパントとを持つような第1の蛍光体および第2の蛍光体の混合物を含み、前記光の模様内に置かれる組成物とを含むことを特徴とする装置。

【請求項22】 前記発光ダイオードは、約450ナノメートルから約480ナノメートルまでの波長の放射を持つことを特徴とする請求項21に記載の装置。

【請求項23】 前記装置はランプであることを特徴とする請求項22に記載の装置。

【請求項24】 前記ランプは白色光ランプであることを特徴とする請求項23に記載の装置。

【請求項25】 前記ランプは、約2700Kから約8000Kまでの色温度において、少なくとも約70の演色評価数Raを持つ放射線を放出可能であることを特徴とする請求項24に記載の装置。

【請求項26】 前記ランプは、約2700Kから約8000Kまでの色温度において、少なくとも約80の演色評価数Raを持つ放射線を放出可能であることを特徴とする請求項24に記載の装置。

【請求項27】 前記ランプは、約2700Kから約8000Kまでの色温度において、少なくとも約90の演色評価数Raを持つ放射線を放出可能であることを特徴とする請求項24に記載の装置。

【請求項28】 緑色蛍光体と、前記蛍光体に励起放射線を準備するための青色光発光ダイオードとを含むことを特徴とする装置。

【請求項29】 前記緑色蛍光体は  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$  であることを特徴とする請求項28に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は3色型ランプに関する。ランプは、2つの蛍光体の混合物と、励起エネルギー源としての発光ダイオードとを含む。特にランプは、白色光の生成のために青色LEDと、赤色および緑色蛍光体の混合物とを利用する。

【0002】

【従来の技術】 特に白色光を生成する発光装置の効率および色質を改善する、新しい蛍光体組成物を生みだす必

要性は依然として続いている。蛍光体は、励起エネルギー（通常は放射エネルギー）を吸収してある期間蓄積できる、ルミネッセント材料である。この蓄積されたエネルギーは、最初の励起エネルギーとは異なるエネルギーの放射線として放射される。例えば「下方変換」は、放出放射線が最初の励起放射線よりも低い量子エネルギーを持つ状態を意味する。従って、エネルギーの波長は実際上増加し、この増加は、「ストークス・シフト」と呼ばれている。「上方変換」は、放出放射線が励起放射線よりも高い量子エネルギーを持つ状態を意味するものである（「反ストークス・シフト」）。

【0003】蛍光体ベースの装置の効率および色質の改善は、絶えず進展されている。「効率」は、最初に励起エネルギーとして準備された光子の数に対する放射された光子の割合に関係する。エネルギーの少なくとも一部が非放射の過程によって消費される時は、非効率的な変換をもたらす。色「質」は、多くの異なった評価システムにより測定できる。「色度」は、色を色相および彩度により定義するものである。「CIE」は、国際照明委員会により開発された色度座標系である。CIE色度座標は、「1931CIE」色空間の色を定める座標である。これらの座標は、x、y、zで定められ、3つの標準原色、X、Y、Z（三刺激値）、の三刺激値合計に対する比率である。CIEグラフは、各刺激値のそれらの合計に対する比率x、y、及び、zのプロットを含む。この還元座標x、y、zの合計が1となる場合には、一般に2次元CIE（x, y）プロットが用いられる。

【0004】白色様の色は、「相関色温度」（CCT）により記述することができる。例えば、金属が加熱される場合、最初に赤色で輝く光の放射をもたらす。金属がより高温に熱せられるにつれ、放射光はより高い量子エネルギーに移行し、赤みを帯びた光から白色光に移り最後は青みを帯びた白色光となる。黒体放射体として知られる標準物体に対するこれらの色の変化を測定するシステムが開発されている。黒体放射体は、温度に依存して白色様の放射線を放出する。次にこの白色様放射線の色は、CIE色度グラフで説明することができる。従って、評価すべき光源の相関色温度は、黒体放射体が光源の色度に最も類似した色度を生成するような温度である。色温度およびCCTは、ケルビン度で表わされる。

【0005】「演色評価数」（CRI）は視覚実験で得られる。評価される光源の相関色温度が測定され、次に、8つの標準色試料が最初に光源で照らされて更に同じ色温度を持つ黒体からの光で照らされる。もし標準色試料の色が変わらなければ光源は、理論的には完全な、特別CRI値である100を持つ。一般演色評価数は「Ra」で表され、8つの全標準色試料のCRIの平均値である。古い白色ランプは、広い波長範囲に亘る光の放射を含んでいた。その後、各々の放射が比較的狭い波長範囲を持つ、2つまたは3つの異なる光の色を混合す

ることにより白色様の色が模擬できることが見出された。個々の赤色、緑色、及び、青色光の光源の放射特性（放射エネルギーおよび放射強度）が個々に調整できることにより、これらのランプは、その白色を操作する更なる制御を与えた。すなわちこの方法は、改善された演色特性を達成する可能性を準備した。

【0006】2色型ランプの例は、1つの蛍光体と1つの励起光源とを含む。蛍光体により放射された光は、励起光源からの吸収されない光と結合して白色様の光を生成する。蛍光ランプの更なる改善には3つの異なる色の光の使用（すなわち3色型ランプ）が含まれ、より高い効率の白色光が得られている。3色型ランプの一実施例は、青色、赤色、及び、緑色光を放出する蛍光体に関する。他の以前の3色型ランプは、2つの蛍光体（緑色および赤色蛍光体）からの光と水銀プラズマ励起供給源からの吸収されない光との結合を含んでいた。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】水銀プラズマ励起供給源を必要とする以前の3色型ランプは、しかしながら、（1）活発なイオンのガス状放電をもたらす可能性のある高電圧の必要性、（2）高エネルギー紫外線量子の放射、及び、（3）相応する寿命の短かさなど、多くの不利な点を持っている。従ってこれらの欠点のない装置への必要性が継続して存在する。最後に、特に3色型白色ランプにおける、改善された効率、演色性（例えば高い演色評価数として測定されるような）、及び、輝度（明暗度）を含む、改善された特性を準備する蛍光体組成物、及び、それらの組成物の混合物を発見するための継続する挑戦が残っている。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の1つの態様は、第1の蛍光体と第2の蛍光体との混合物を含む組成物を提供する。各蛍光体は、ホスト硫化物材料と希土類ドーパントとを含み、そして各蛍光体は、共通の発光ダイオードによる励起が可能である。本発明の別の態様は、第1の蛍光体と第2の蛍光体との混合物を含む組成物を提供する。各蛍光体は、ホスト材料と希土類ドーパントとを含む。第1の蛍光体は、発光ダイオードによる励起が可能であり、第2の蛍光体は、第1の蛍光体の放射光による励起が可能である。

【0009】本発明の別の態様は、光の模様を放射する発光ダイオードを含む装置を準備する。装置は、第1の蛍光体および第2の蛍光体の混合物を持つ組成物を更に含む。各蛍光体は、ホスト硫化物材料と希土類ドーパントとを含み、そして組成物は、光の模様の中に配置される。本発明の別の態様は、緑色蛍光体と、蛍光体に励起放射線を準備する青色発光ダイオードとを含む装置を準備する。

【0010】本発明の他の利点、斬新な形態、及び、対象は、以下の概略的で正確な縮尺にはよらない図面を参

照しながら、本発明の詳細な記載を検討することにより明らかになろう。図において、種々の図中の同一か、ほぼ同一な部品の各々は、1つの番号で示してある。明快にするために、当業者が本発明を理解するために説明が不要の場合には、各々の図に全ての部品は示されず、また、本発明の各々の実施形態においても、全ての部品は示されていない。

## 【0011】

【発明の実施の形態】本発明は、共通の発光ダイオード(LED)で励起可能な特定の赤色および緑色蛍光体を利用する3色型ランプが、以前の蛍光ランプを超える高い効率と優れた演色性で白色を達成できるという発見に部分的にに関する。本発明の1つの態様は、第1の蛍光体および第2の蛍光体の混合物を含む組成物を準備し、各組成物は、共通の発光ダイオードにより励起可能である。すなわち1つだけの発光ダイオードが両方の蛍光体の励起に用いられ、各蛍光体が別々のエネルギー源を要するものとは対比的である。

【0012】本発明の1つの有利な形態は、励起源としてLEDを用いることを必要とする。LEDはドープされた半導体領域の間にp-n接合を持つ。電流を与えると、電子と正孔とがp-n接合を越えるのに充分なエネルギーが存在することができ、電子と正孔とが再結合して放射線が放出される。他の励起エネルギー源よりもLEDの有利な点は、小型であること、少ない電力消費、長寿命、及び、放出される熱エネルギーが少量であることが含まれる。加えて、LEDは寸法が小さいので装置を小型化できる。

【0013】1つの実施形態においては、共通LEDは青色LEDである。励起放射光に青色光を用いることは、他の励起エネルギー源よりも、可視光への変換効率が高い点で特に有利である。1つの実施形態では、各蛍光体は、約450ナノメートルから約480ナノメートルの波長の放射線を放出する1つの共通のLEDにより励起可能である。450ナノメートルより短波長の励起エネルギーでは演色性が低くなり得ることが分かつており、これに対し480ナノメートルより長波長の励起エネルギーでは蛍光体による吸収が減少する。上述のエネルギー範囲の放射線を放出する青色LEDの一例は、(In, Ga)Nダイオードである。

【0014】青色の光源は、青色光により励起される赤色および緑色蛍光体に対する電力効率が増加するという、紫外線励起供給源を超える固有の有利さを準備することができる。本発明の蛍光体材料は、従来の装置の蛍光体よりも一般にストークス・シフトが低い。例えば、ある種の3色型の従来の蛍光ランプは、約4.9電子ボルトに中心を持つ紫外線放射を準備する水銀プラズマを組み込んでいる。この紫外線光は、青色、赤色、及び、緑色蛍光体を励起し、得られた放射線スペクトルは各々約2.8電子ボルト(吸収されない光)、2.3電子ボ

ルト(緑色)、及び、2.0電子ボルト(赤色)のエネルギーで最大強度を示す。この状況には顕著なストークス・シフトが明白に含まれている。しかし電力効率は、励起の量子エネルギーと放射される量子との差である量子欠損でその限界を押さえられている。上述の例では、緑色光の電力効率は平均して、(4.9電子ボルト-2.3電子ボルト)/4.9電子ボルト=53%である。これに対し、約2.7電子ボルト(約460ナノメートル)の放射線を持つ青色LEDにより励起される緑色(2.3電子ボルト)および赤色(2.0電子ボルト)蛍光体は、小さいストークス・シフトと量子欠損とを示し、従って電力効率はより高い。

【0015】蛍光体は、ホスト材料およびドーパント・イオンを含む。一般にホスト材料は、無機イオン格子構造(「ホスト格子」)を持ち、この構造内でドーパント・イオンは格子イオンと置換する。ドーパントは、励起放射線を吸収して光を放射できる。理想的なドーパントは、励起放射線を強く吸収し、このエネルギーを効率よく放出放射線に変換する。1つの実施形態では、ドーパントは希土類イオンである。希土類イオンは、4f-4f遷移、すなわちf軌道エネルギー準位を含む電子遷移を経由して放射線を吸収および放出する。f-f遷移は量子力学的には禁じられ、結果として弱い放出強度となるが、Eu<sup>2+</sup>あるいはCe<sup>3+</sup>のようなある種の希土類イオンは、許された4f-5d f遷移を通じて(d軌道/f軌道の混合を介して)放射線を強く吸収し、その結果高い放射強度を生み出している。

【0016】ある種のドーパントの放射は、そのドーパント・イオンが存在するホスト格子に依存してエネルギーをシフトできる。すなわち本発明のこの態様は、ある種の希土類ドーパントが適切なホスト材料に組み込まれた場合に効率よく青色光を可視光に変換するという発見に部分的に基づいている。1つの実施形態において、第1および第2の蛍光体は、ホスト硫化物材料、すなわち硫化物イオンを持つ格子、を含む。好ましいホスト硫化物材料には、CaSおよびSrS、そしてSrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>のようなチオ没食子酸塩が含まれる。

【0017】本発明の別の有利な態様は、2つの異なるエネルギー範囲(例えば赤色および緑色)で光を放射するために、1つの比較的狭い線幅の共通青色エネルギー源により励起可能な蛍光体混合物を準備することである。適切な蛍光体を準備する方法がここに開示される。1つの実施形態では、第1および第2の蛍光体内のドーパントは同じものである。これら2つの蛍光体の赤色および緑色放射は、適切なホスト材料の選定によって調節できる。1つの実施形態では、緑色蛍光体はSrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Euである。別の実施形態では、赤色蛍光体は、SrS:EuおよびCaS:Euから成るグループから選ばれる。

【0018】図1は、1つの共通の(In, Ga)N

LEDにより460ナノメートルで励起することのできるような同じドーパントを持つ2つの異なる蛍光体からの放射スペクトルの重ね合わせである。蛍光体は、カプセル内の混合物として準備される。スペクトルは、1の強度に正規化してある。スペクトル2は、約460ナノメートルで最大強度である青色LEDの放射、スペクトル4は、約520ナノメートルで最大強度である緑色蛍光体材料、SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Euからの放射、そして、スペクトル6は、約620ナノメートルで最大強度である赤色蛍光体材料SrS:Euからの放射に相当する。

【0019】代わりに、第1および第2の蛍光体は、異なるドーパントを持つこともできる。また、同じホスト材料を用いることもでき、あるいは第1および第2の蛍光体が異なるホスト材料を持ってもよい。当業者は、約450ナノメートルおよび約480ナノメートルの間の放射線で励起される蛍光体を選び、それらが赤色光または緑色光を放射するかどうかを観察することにより、可能性のある蛍光体の候補を選別できる。1つの実施形態においては、ホスト格子内にあるドーパントの量は約0.1モル%から約8モル%である。ドーパントの好ましい量は、ホスト格子の型に左右される。例えば、SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>内のドーパント濃度は、約2モル%から約4モル%が好ましく、これに対し、SrS内のドーパント濃度は、約0.3モル%から約0.8モル%が好ましい。

【0020】本発明はまた、別の3色型システムにも関し、そのシステムでは第1の蛍光体はLEDで励起され、第1の蛍光体の放射が第2の蛍光体を励起することが可能である。すなわち、本発明の別の態様は、第1の蛍光体と第2の蛍光体との混合物を準備し、各蛍光体は、ホスト材料と希土類ドーパントとを含む。第1の蛍光体は、発光ダイオードで励起され、そして第2の蛍光体は、第1の蛍光体の放射によって励起されることが可能である。1つの実施形態では、LEDは青色光LEDである。第1の蛍光体は、赤色蛍光体（第2の蛍光体）を励起できる放射を持つような緑色光LEDであり得る。この形態は、LEDで励起可能な蛍光体が1つのみである場合に、ただ1つのLEDの使用を可能にする。

【0021】本発明の別の態様は、以上に記載したような蛍光体混合物と発光ダイオードとを含む装置を準備する。LEDは局所的な光の模様を放射し、その模様は、光の体積または面積の何れかを画定する。第1の蛍光体および第2の蛍光体の混合物を含む組成物は、光の模様に配置される。各蛍光体は、前述の組成物および濃度を持つような、ホスト硫化物材料および希土類ドーパントを含む。この配置は、LEDから放射された光が、

(1)組成物に吸収され、(2)良好な均一性を持つ演色が達成されるように蛍光体混合物から放射される光と効果的に混合することを可能にする。この配置は、種々の光源の好ましくない「デミキシング」を排除する。デミキシングは、放射線の分離された一部がLEDと蛍光

体混合物のために装置から放射されたときに発生するので、従って、光の異なる成分の混合が最小である。

【0022】1つの実施形態においては、この装置はランプである。1つの実施形態において、ランプは白色光を放射する。この実施形態において、第1の蛍光体は緑色蛍光体であり、第2の蛍光体は赤色蛍光体であって、緑色光と赤色光とをLEDにより準備されて吸収されない青色光と効果的に混合して白色光が達成される。1つの実施形態において、蛍光体混合物を包含するランプは、ヒューレット・パッカードの5ミリメートルのLEDランプ設計を含む。本発明の白色光ランプは、いかなる従来の白色光ランプよりも、演色特性においてはるかに優れているという点で特に有利である。1つの実施形態において、このランプは、約2700Kから約8000Kの色温度によって、演色評価数Raが少なくとも約60の放射線を放出できるが、好ましくはRaは少なくとも約70であり、より好ましくはRaは少なくとも約80であり、更にもっと好ましくはRaは少なくとも約90である。好ましい実施形態において、このランプは、6000Kより低いCCT値に対して、70より大きいRaであるCRIを発生する。

【0023】図2に、460ナノメートルの青色(Indium Gallium Nitride)LEDによって励起されたSrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:EuおよびSrS:Eu蛍光体の混合物を含む3色型ランプの放射スペクトルの模擬実験が示されている。放射強度つまり放射輝度は、縦軸に示されている。このシステムは、広範囲な色温度に亘って優れた演色特性を示す。スペクトル10(3000K)、スペクトル12(3800K)、及び、スペクトル14(4400K)の各々は、Raの94に相当し、スペクトル16(4900K)は、Raの92に相当する。白色光LEDについて、90を超えるRa値は従来見られなかったものである。これらの目標とする模擬スペクトルにできるだけ合致するように、蛍光体の各々の量を混合し、且つ、青色光LEDでこれらの蛍光体を照射することは、本発明の特徴である。

【0024】装置の各光源の光学的性質を変化させることにより、個々の適用に応じた目標とする性質を持つように設計することができる。例えば、ある装置は高い輝度で光を発生するように要求される一方、演色性は適度な程度のみでよく、他の適用では、効率を犠牲にしても、高い演色性が要求される可能性がある。代わりに演色性は、高効率のために犠牲となり得る。例えば、効率の50%の増加は、Raを約60に減少することによって達成し得る。このような特性は、各光源の相対的なパワー比率を変更することにより変動させることができる。「パワー比率」は、最終的な光の色を得るために各々の光源からの光の比率である。パワー比率は、例えば、装置内にある蛍光体材料の相対量の変更、ドーパント濃度の変化、又は、ホスト格子やドーパントの変更に

よって変動させることができる。最適演色特性が達成される限り、蛍光体混合物が2つより多い蛍光体を含み得ることは理解される。

【0025】1つの実施形態において、装置は、蛍光体組成物をカプセル封じるためにポリマーを更に含む。この実施形態において、カプセル内の蛍光体混合物は、高い安定特性を示す必要がある。ポリマーは、好ましくは光のかなりの散乱を防ぐために透光性を持つ。1つの実施形態において、ポリマーは、エポキシおよびシリコーンから成るグループから選ばれる。5ミリメートルLEDランプを作るための様々なポリマーは、LED産業において知られている。カプセル封じは、蛍光体混合物をポリマー前駆体である液体に添加することによって行われる。例えば、蛍光体混合物は粉末であり得る。蛍光体粒子をポリマー前駆体液体内に導入することによりスラリー（すなわち、粒子のサスペンション）の形成がもたらされる。重合すると蛍光体混合物は、カプセル封じでしっかりと固定される。1つの実施形態によれば、組成物とLEDとの両方がポリマーにカプセル封じされる。

【0026】蛍光体の粒子寸法（蛍光体粒子の平均直径）の役割は完全には理解されてはいないが、特定な粒子寸法によって重量比は変化する。粒子寸法は、好ましくは約15ミクロン未満であり、より好ましくは約12ミクロン未満であるが、これは蛍光体を配置する装置の目詰まりを避けるためである。1つの実施形態において、蛍光体の各々の型の粒子寸法は変動する。ある特定の実施形態では、SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Euの粒子寸法は、約10ミクロン未満であり、SrS:Euの粒子寸法は、約12ミクロン未満である。しかし他の装置は、より大きい粒子寸法によって準備され得る。

【0027】LEDから放射されて吸収されない光も演色性に寄与しているが、吸収されない光は、時に、蛍光体から放出される光と混合しないで逃げることがあり、装置の全体の効率を低下させる。従って1つの実施形態においては、LEDと組成物とは、反射カップ内に配置される。反射カップは、反射材料で準備された如何なる凹部、つまり陥凹状のものであればよい。LEDと蛍光体粒子とを反射カップ内に配置することにより、吸収されず且つ混合されないLEDからの放射光は、反射されて蛍光体粒子に戻り結局吸収されるか、又は、反射されて蛍光体から放出された光と混合する。

【0028】図3は、本発明の装置の概略図を示す。ランプ20はLED22を含む。LED22は、反射カップ28内に配置される。LED22は、ライン26に示される模様内に光を放射する。蛍光体混合物24は、模様26内に配置される。LED22により放射された吸収されない光のあるものは、反射カップ28の壁から反射し蛍光体混合物24に戻ることがわかる。この実施例では、もし光が最初の光の模様によって以前覆われなか

った空間内に反射されたら（例えば放物面反射体の場合）、反射カップ28は、光模様26を修正することができる。当業者は、混合物24へ戻る光の反射を最適化する如何なる形状の反射カップ28をも準備でき、また、効率的な変換のための光模様を準備するためにLED22の位置決めを最適化できる、ということは理解される。例えば、反射カップ28の壁を放物面とすることができます。

【0029】本発明の別の態様は、緑色光LEDに対する代替設計を準備する。緑色光LEDは、やっと最近になって開発されたものであるが、現在の緑色光LEDは、青色光LEDより非効率なことで有名である。それに加えて、緑色光LEDからの放出された放射線は、温度上昇に従って波長シフトを示し、これは好ましくない特性である。従って本発明のこの態様は、緑色蛍光体と、この蛍光体に励起放射線を準備する青色光発光ダイオードとを含む装置を準備する。下方変換を利用するこにより、青色光は、緑色蛍光体によって緑色光に変換できる。この装置は、緑色光LEDに匹敵し、更に、青色光LEDと同様な効率を準備し、温度上昇に伴う放射エネルギーのシフトを最小化するなど、緑色光LEDの欠点を取り除く。1つの実施形態において、緑色蛍光体はSrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Euである。この蛍光体を用い、最大波長約535ナノメートルで、約575ルーメン毎ワットの高い発光等価値が達成され、この値は、如何なる他の緑色光LEDまたはこれに代わるものよりも優れている。励起放射線に対する吸収性が高いことは、効率、及び／又は、色の彩度を損なう青色光LEDの放射線のかなりの量を除去するために好ましい。本発明の上記および他の実施形態の機能や利点は、以下の実施例でさらに完全に理解されるであろう。下記の実施例は、本発明の利点の説明を意図したものであり、本発明の全範囲を例示したものではない。

【0030】（実施例1：SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:EuおよびSrS:Eu蛍光体混合物の準備）SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Euは、P.ベナルール他、雑誌「合金と化合物」227（1998）、709、及び、その中に引用されている参照文献の方法により製作された。2つの蛍光体の粉末は、3色の目標とするパワー比率に相当する秤量された量で、液体ポリマー前駆体内で攪拌される。好ましいポリマー前駆体は、5ミリメートルLEDランプ用の標準前駆体「ハイゾルST」である。

【0031】（実施例2：パワー比率の調節）この実施例は、目標とする異なる相関色温度でのパワー比率を調節する方法を説明し、それらのパワー比率を表1に列記する。（In, Ga）N LED、緑色光（SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu）、及び、赤色光（SrS:Eu）を放射する蛍光体の既知または測定されたスペクトルから始めて、最適のCCT/CRI値をもたらすような目標とするスペクトルを得るために、各々の色の各パワー比率に

ついて第1近似が求められる。これは一般に、2つの蛍光体の各重量の最良の推定を実行することにより達成される。次に混合物が準備され、LEDで照射される。この実施例において放射線の波長は、460ナノメートルである。試行スペクトルが次に得られる。もし第1の試行スペクトルが目標とするスペクトルのCCT/CRI値を達成できなかったら、適切な蛍光体の少量を加えることができ、新しい試行スペクトルが得られる。目標とするスペクトルに近く合致する試行スペクトルが得られるまで、この段階が繰り返される。

【0032】表1は、3成分：LED、SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>：Eu、及び、SrS：Euのスペクトルを、パワー比率に相当する各々の係数と共に加算して作られる。そして

表1

| 色温度 (K) | SrGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> : Eu (緑) | SrS : Eu (赤) | LED (青) |
|---------|---|--------------|---------|
| 2700    | 28  | 61           | 11      |
| 3000    | 32  | 55           | 13      |
| 4000    | 34  | 45           | 21      |
| 5000    | 35  | 39           | 26      |
| 6400    | 37  | 31           | 32      |
| 8000    | 34  | 29           | 37      |

結果として得られた放射光の発光等価は、約310(±4)ルーメン毎ワットである。

【0034】(実施例3：5ミリメートルLEDランプ) ここでは、本発明のランプの実施例が説明される。7.6重量%のSrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> : Euおよび10.4重量%のSrS : Euの蛍光体混合物を含むハイゾルSTスラリーは、ヒューレット・パッカードの5ミリメートルランプ設計の反射カップに置かれた。SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> : Euの平均粒径は、約9ミクロンであり、SrS : Euの平均粒径は、約11.5ミクロンであった。460ナノメートルの励起放射線を持つ青色光(In, Ga)N LEDを用いて、4000KのCCT、及び、91のCRIが達成された。

【0035】当業者は、ここで用いられた全てのパラメータは例として示されたのであり、実際のパラメータは、本発明の方法や装置が用いられる特定の適用例に左右されることをすぐに理解するであろう。従って、前述の実施形態は単に例示的であって、本発明は、別記請求

合成スペクトルが得られる。合成スペクトルは、CIEの推奨するCCTおよびCRI値を計算するソフトウェア(例えば、CIE 13.3-1995)を用いて評価される。この手順により、目標とするCCT/CRIは、目標とするスペクトルに変換される。もしCCTおよびRaが、許容範囲内で期待値と一致しない場合は、第2の繰り返しがパワー比率を系統的な方法で修正するために実行される。その後の繰り返しは、数値最適化によって達成でき、例えばシンプレックスまたはバリアブル・メトリック法は、この手順を自動化するのに用いることができる。表1は、実施例1の蛍光体混合物に対する例示的パワー比率を示す。

## 【0033】

項およびその同等事項の範囲において、ここで特に説明されたもの以外によても実施できることが理解される。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】青色光LEDにより460ナノメートルで励起されたSrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> : EuおよびSrS : Euの、正規化されたスペクトルの重ね合わせを示す図である。

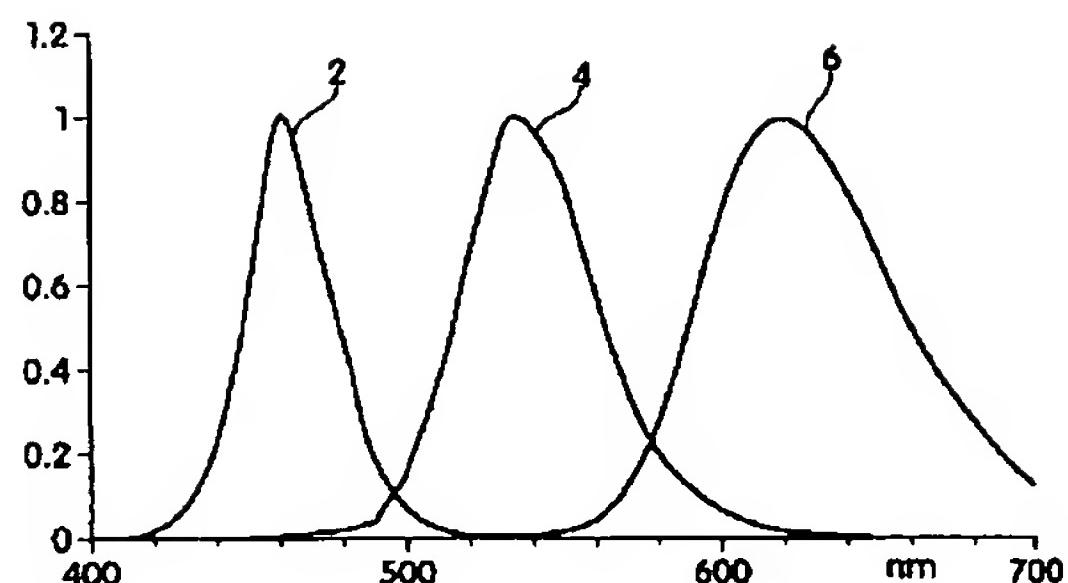
【図2】青色光LEDにより460ナノメートルで、且つ、異なる色温度で励起されたSrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> : EuおよびSrS : Euの混合物の模擬スペクトルを示す図である。

【図3】LEDによる放射光の光路に配置された2つの蛍光体の混合物を含む3色型ランプの概略図である。

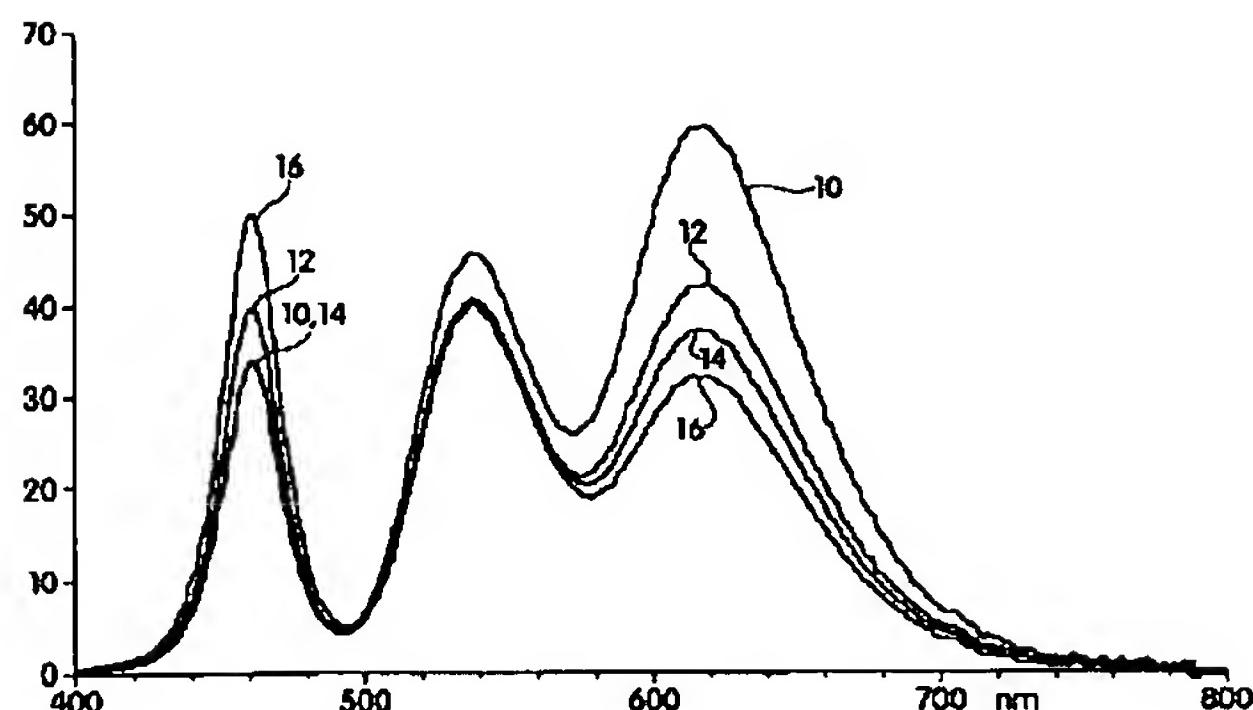
## 【符号の説明】

- 2 青色光LEDからの放射スペクトル
- 4 緑色蛍光体材料SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> : Euからの放射スペクトル
- 6 赤色蛍光体材料SrS : Euからの放射スペクトル

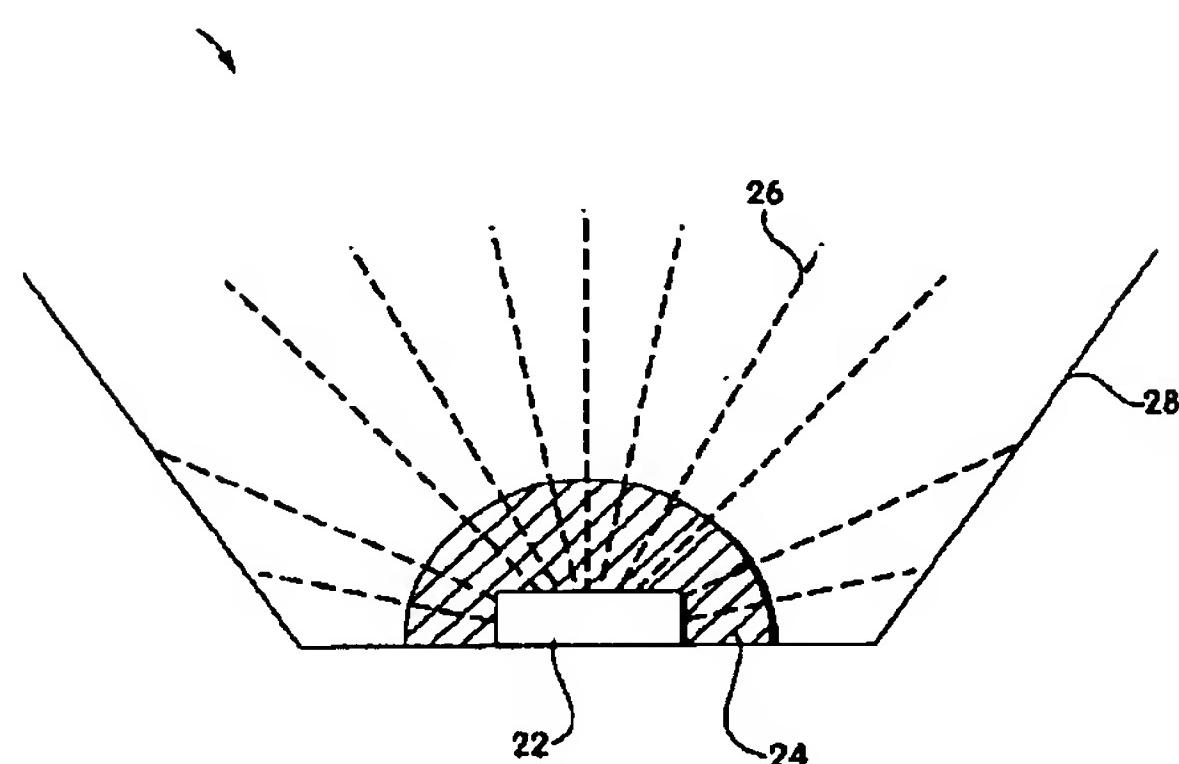
【図1】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

(72)発明者 レギーナ ベー ミューラー マッハ  
アメリカ合衆国 カリフォルニア州  
95132 サン ホセ スウェイガート ロ  
ード 3491

(72)発明者 クリストファー エイチ ロワリー  
アメリカ合衆国 カリフォルニア州  
94539 フリーモント ラ ピュリッシュマ  
ウェイ 40570  
Fターム(参考) 4H001 CA07 CC14 XA16 XA31 XA38  
YA58 YA63  
5F041 AA11 CA34 CA40 DA26 EE25

【外國語明細書】

## TRI-COLOR, WHITE LIGHT LED LAMPS

### Field of Invention

The present invention relates to a tri-color lamp. The lamp comprises a mixture of two phosphors and a light emitting diode for an excitation energy source. In particular, the lamp employs a blue LED and a mixture of red and green phosphors for the production of white light.

### Background of the Invention

There is an ongoing need to generate new phosphor compositions to improve efficiency and color quality in luminescent devices, particularly in the production of white light. Phosphors are luminescent materials that can absorb an excitation energy (usually radiation energy) and store this energy for a period of time. The stored energy is then emitted as radiation of a different energy than the initial excitation energy. For example, "down-conversion" refers to a situation where the emitted radiation has less quantum energy than the initial excitation radiation. Thus, the energy wavelength effectively increases, and this increase is termed a "Stokes shift." "Up-conversion" refers to a situation where the emitted radiation has greater quantum energy than the excitation radiation ("Anti-Stokes shift").

Improvements in efficiency and color quality in phosphor-based devices are constantly being developed. "Efficiency" relates to a fraction of photons emitted with respect to a number of photons initially provided as excitation energy. Inefficient conversion results when at least a portion of the energy is consumed by non-radiative processes. Color "quality" can be measured by a number of different rating systems. "Chromaticity" defines color by hue and saturation. "CIE" is a chromaticity coordinate system developed by Commission Internationale de l'Eclairage (international commission on illumination). The CIE Chromaticity Coordinates are coordinates that define a color in "1931 CIE" color space. These coordinates are defined as x, y, z and are ratios of the three standard primary colors, X, Y, Z (tristimulus values), in relation to the sum of the three tristimulus values. A CIE chart contains a plot of the x, y and z ratios of the tristimulus values versus their sum. In the situation where the reduced coordinates x, y, z add to 1, typically, a two-dimensional CIE (x, y) plot is used.

White-like colors can be described by a "correlated color temperature" (CCT). For example, when a metal is heated, a resulting light is emitted which initially glows as a red color. As the metal is heated to increasingly higher temperatures, the emitted light shifts to higher quantum energies, beginning with reddish light and shifting to white light and ultimately to a bluish-white light. A system was developed to determine these color changes on a standard object known as a blackbody radiator. Depending on the temperature, the blackbody radiator will emit white-like radiation. The color of this white-like radiation can then be described in the CIE chromaticity chart. Thus, the correlated color temperature of a light source to be evaluated is the temperature at which the blackbody radiator produces the chromaticity most similar to that of the light source. Color temperature and CCT are expressed in degrees Kelvin.

A "color rendering index" (CRI) is established by a visual experiment. The correlated color temperature of a light source to be evaluated is determined. Then eight standard color samples are illuminated first by the light source and then by a light from a blackbody having the same color temperature. If a standard color sample does not change color, then the light source has a theoretically perfect special CRI value of 100. A general color rendering index is termed "Ra", which is an average of the CRIs of all eight standard color samples.

Older white lamps involved emission of light over a broad wavelength range. It was then discovered that a white-like color can be simulated by a mixture of two or three different light colors, where each emission comprised a relatively narrow wavelength range. These lamps afforded more control to manipulate the white color because emissive properties (emission energy and intensity) of the individual red, green and blue light sources can be individually tailored. This method thus provided the possibility of achieving improved color rendering properties.

An example of a two-color lamp comprises one phosphor and an excitation energy source. Light emitted by the phosphor combines with unabsorbed light from the excitation source to produce a white-like color. Further improvements in fluorescent lamps involved three different light colors (i.e. a tri-color lamp) resulting in white light at higher efficiencies. One example of a tri-color lamp involved blue, red and green light-emitting phosphors. Other previous tri-color lamps comprised a combination of light from two phosphors (a green and red phosphor) and unabsorbed light from a mercury plasma excitation source.

Previous tri-color lamps involving a mercury plasma excitation source, however, suffer many disadvantages including: (1) a need for high voltages which can result in gaseous discharge with energetic ions; (2) emission of high energy UV quanta; and (3) correspondingly low lifetimes. Thus, there is an ongoing need for devices that overcome these deficiencies.

Finally there remains a continued challenge to uncover phosphor compositions and mixtures of these compositions to provide improved properties, including improved efficiency, color rendering (e.g. as measured by high color rendering indices) and luminance (intensity), particularly in a tri-color, white lamp.

#### Summary of the Invention

One aspect of the present invention provides a composition comprising a mixture of a first phosphor and a second phosphor. Each phosphor comprises a host sulfide material and a rare earth dopant and each phosphor is capable of being excited by a common light emitting diode.

Another aspect of the present invention provides a composition comprising a mixture of a first phosphor and a second phosphor. Each phosphor comprises a host material and a rare earth dopant. The first phosphor is capable of being excited by a light emitting diode and the second phosphor is capable of being excited by an emission of the first phosphor.

Another aspect of the present invention provides a device comprising a light emitting diode, for emitting a pattern of light. The device further comprises a composition comprising a mixture of a first phosphor and a second phosphor. Each phosphor comprises a host sulfide material and a rare earth dopant and the composition is positioned in the light pattern.

Another aspect of the present invention provides a device comprising a green phosphor and a blue light emitting diode, for providing an excitation radiation to the phosphor.

Other advantages, novel features, and objects of the invention will become apparent from the following detailed description of the invention when considered in conjunction with the accompanying drawings, which are schematic and which are not intended to be drawn to scale. In the figures, each identical or nearly identical component that is illustrated in various figures is represented by a single numeral. For purposes of clarity, not every component is labeled in

every figure, nor is every component of each embodiment of the invention shown where illustration is not necessary to allow those of ordinary skill in the art to understand the invention.

#### Brief Description of the Drawings

FIG. 1 shows an overlay of normalized spectra of SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu and SrS:Eu upon excitation by a blue LED at 460 nm;

FIG. 2 shows a simulation of spectra of a mixture of SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu and SrS:Eu upon excitation by a blue LED at 460 nm at different color temperatures; and

FIG. 3 shows a schematic of a tri-color lamp comprising a two-phosphor mixture positioned in a pathway of light emitted by an LED.

#### Detailed Description

The invention relates, in part, to the discovery that a tri-color lamp employing specific red and green phosphors excitable by a common light emitting diode (LED) can achieve white light at higher efficiencies with superior color rendering over previous fluorescent lamps.

One aspect of the present invention provides a composition comprising a mixture of a first phosphor and a second phosphor, each phosphor capable of being excited by a common light emitting diode, i.e. only one light emitting diode is used to excite both phosphors, as opposed to each phosphor requiring a separate energy source.

An advantageous feature of the present invention involves the use of an LED as an excitation source. An LED has a p-n junction between doped semiconductor regions. Upon application of a current, there can exist sufficient energy to allow electrons and holes to cross the p-n junction such that a resulting recombination of electrons and holes cause emission of radiation. Advantages of LEDs over other excitation energy sources include small size, low power consumption, long lifetimes and low amounts of thermal energy emitted. In addition, LEDs have small dimensions that allow miniaturization of devices.

In one embodiment, the common LED is a blue LED. The use of blue light as an excitation radiation over other light sources has been found to be particularly advantageous in that conversion efficiency to visible light is higher. In one embodiment, each phosphor is capable of being excited by a common LED which emits radiation at a wavelength from about

450 nm to about 480 nm. It has been found that color rendering can decrease at excitation energies below 450 nm whereas absorption by the phosphors decreases at excitation energies greater than 480 nm. An example of a blue LED that emits radiation in the above-mentioned energy ranges is a (In,Ga)N diode.

A blue light source can provide inherent advantages over UV excitation sources in that power efficiency is increased for red and green phosphors excited by blue light. The present phosphor materials generally require lesser Stokes shifts than phosphors of the previous devices. For example, certain tri-color prior art fluorescent lamps incorporate mercury plasmas which provide a UV emission centered at approximately 4.9 eV. This UV light excites blue, red and green phosphors such that resulting emission spectra show maximum intensities at energies of approximately 2.8 eV (unabsorbed light), 2.3 eV (green) and 2.0 eV (red) respectively. Significant Stokes shifts are obviously involved in this situation. Power efficiency, however, is limited by quantum deficit, which is the difference of the quantum energies of exciting and emitted quanta. Thus, for the example described above, power efficiency of the green light is, on average,  $(4.9 \text{ eV} - 2.3 \text{ eV})/4.9 \text{ eV} = 53\%$ . In contrast, green (2.3 eV) and red (2.0) phosphors excited by a blue LED with an emission of about 2.7 eV (~ 460 nm) exhibit smaller Stokes shifts and quantum deficits, and accordingly power efficiency is greater.

Phosphors comprise host materials and dopant ions. Typically, the host material has an inorganic, ionic lattice structure (a "host lattice") in which the dopant ion replaces a lattice ion. The dopant is capable of emitting light upon absorbing excitation radiation. Ideal dopants strongly absorb excitation radiation and efficiently convert this energy into emitted radiation. In one embodiment, the dopant is a rare earth ion. Rare earth ions absorb and emit radiation via 4f-4f transitions, i.e. electronic transitions involving f-orbital energy levels. While f-f transitions are quantum-mechanically forbidden, resulting in weak emission intensities, it is known that certain rare earth ions, such as Eu<sup>2+</sup> or Ce<sup>3+</sup>, strongly absorb radiation through allowed 4f-5df transitions (via d-orbital/f-orbital mixing) and consequently produce high emission intensities.

The emissions of certain dopants can be shifted in energy depending on the host lattice in which the dopant ion resides. Thus, this aspect of the invention lies, in part, in the discovery that certain rare earth dopants efficiently convert blue light to visible light when incorporated into an appropriate host material. In one embodiment, the first and second phosphors comprise a host

sulfide material, i.e. a lattice which includes sulfide ions. Preferred host sulfide materials include CaS, SrS and a thiogallates such as SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>.

Another advantageous feature of the present invention is to provide a phosphor mixture excitable by one common blue energy source of a relatively narrow linewidth, to emit light at two different energy ranges (e.g. red and green). Strategies to provide appropriate phosphors are disclosed here. In one embodiment, the dopant is the same in the first and second phosphor. The red and green emissions of the two phosphors can be tuned by selecting an appropriate host material. In one embodiment, the green phosphor is SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu. In another embodiment, the red phosphor is selected from the group consisting of SrS:Eu and CaS:Eu.

FIG. 1 is an overlay of emission spectra from two different phosphors having the same dopant capable of being excited by one common (In,Ga)N LED at 460 nm. The phosphors are provided as a mixture in an encapsulant. The spectra have been normalized to an intensity of 1. Spectrum 2 corresponds to an emission of the blue LED with a maximum intensity at ~ 460 nm, spectrum 4 corresponds to an emission from a green phosphor material, SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu with a maximum intensity at ~ 520 nm, and spectrum 6 corresponds to an emission from a red phosphor material, SrS:Eu with a maximum intensity at ~ 620 nm.

Alternatively, the first and second phosphors can have different dopants. The same host material can be used, or the first and second phosphors can have different host materials. One of ordinary skill in the art can screen potential phosphor candidates by selecting phosphors that can be excited by radiation between about 450 nm and about 480, and observing whether they emit red or green light.

In one embodiment, the amount of dopant present in the host lattice is from about 0.1 mol% to about 8 mol%. Preferred amounts of dopant may depend on the type of host lattice. For example, a dopant concentration in SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> is preferably from about 2 mol% to about 4 mol%, whereas a dopant concentration in SrS is preferably from about 0.3 mol% to about 0.8 mol%.

The present invention also relates to another tri-color system, in which a first phosphor is excited by an LED source, and the emission of the first phosphor is capable of exciting a second phosphor. Thus, another aspect of the present invention provides a mixture of a first phosphor and a second phosphor, each phosphor comprising a host material and a rare earth dopant. The

first phosphor is capable of being excited by a light emitting diode and the second phosphor is capable of being excited by an emission of the first phosphor. In one embodiment, the LED is a blue LED. The first phosphor can be a green phosphor with an emission capable of exciting a red phosphor (second phosphor). This aspect allows the use of only one LED source in the event that only one phosphor is capable of being excited by the LED.

Another aspect of the present invention provides a device comprising a phosphor mixture, as described previously, and a light emitting diode. The LED emits a local light pattern, the pattern defining either a volume or an area of light. A composition comprising a mixture of a first phosphor and a second phosphor is positioned in the light pattern. Each phosphor comprises a host sulfide material and a rare earth dopant, having compositions and concentrations as described previously. This arrangement allows light emitted from the LED to: (1) be absorbed by the composition; and (2) mix effectively with light emitted from the phosphor mixture such that good homogeneity of color rendering is achieved. This arrangement eliminates unwanted "demixing" of the various light sources. Demixing occurs when separate fractions of radiation are emitted from the device due to the LED and the phosphor mixture, i.e. there is minimal mixing of the different light components.

In one embodiment, the device is a lamp. In one embodiment, the lamp emits white light. In this embodiment, the first phosphor is a green phosphor and the second phosphor is a red phosphor, where the white color is achieved by effectively mixing the green and red light with unabsorbed blue light provided by the LED. In one embodiment, the lamp containing the phosphor mixture comprises a 5 mm LED lamp design of Hewlett-Packard.

The white light lamp of the present invention is particularly advantageous in that the color rendering properties are far superior than those of any previous white lamps. In one embodiment, the lamp is capable of emitting radiation having a color rendering index, Ra of at least about 60 at a color temperature from about 2700 K to about 8000 K, preferably an Ra of at least about 70, more preferably an Ra of at least about 80 and even more preferably an Ra of at least about 90. In a preferred embodiment, the lamp generates a CRI, Ra of greater than 70 for CCT values of less than 6000 K.

FIG. 2 shows a simulation of emission spectra of a tri-color lamp comprising a mixture of SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu and SrS:Eu phosphors excited by a blue (In,Ga)N LED at 460 nm. Emission

intensity or radiance is indicated in the ordinate axis. This system exhibits superior color rendering properties over a wide range of color temperatures. Spectrum 10 (3000 K), spectrum 12 (3800 K) and spectrum 14 (4400 K) each correspond to an Ra of 94 whereas spectrum 16 (4900 K) corresponds to an Ra of 92. Ra values of greater than 90 for white LEDs have not been previously observed. It is a feature of the present invention to mix respective amounts of the phosphors and to illuminate these phosphors with a blue LED to closely match these desired simulated spectra.

By varying optical properties of each source of light in the device, the device can be designed to have desired characteristics depending on a particular application. For example, certain devices may be required to generate light of high intensity and only adequate color rendering is needed, whereas other applications may require high color rendering properties, at the expense of efficiency. Alternatively, color rendering can be sacrificed for higher efficiency. For example, a 50% increase in efficiency can be achieved by decreasing Ra down to about 60. Such properties can be varied by changing relative power fractions of each light source. A "power fraction" is the fraction of light from each source that provides the final light color. Power fractions can be varied by, for example, changing a relative amount of phosphor material present in the device, varying dopant concentration or changing the host lattice or dopant.

It is understood that the phosphor mixture can comprise more than two phosphors, so long as optimal color rendering properties are achieved.

In one embodiment, the device further comprises a polymer for encapsulating the phosphor composition. In this embodiment, the phosphor mixture should exhibit high stability properties in the encapsulant. Preferably, the polymer is optically clear to prevent significant light scattering. In one embodiment, the polymer is selected from the group consisting of epoxy and silicone. A variety of polymers are known in the LED industry for making 5 mm LED lamps. Encapsulation can be performed by adding the phosphor mixture to a liquid that is a polymer precursor. For example, the phosphor mixture can be a powder. Introducing phosphor particles into a polymer precursor liquid results in formation of a slurry (i.e. a suspension of particles). Upon polymerization, the phosphor mixture is fixed rigidly in place by the encapsulation. In one embodiment, both the composition and the LED are encapsulated in the polymer.

Although the role of phosphor grain size (mean diameter of phosphor particles) is not completely understood, weight fractions may change depending on a particular grain size. Preferably, grain sizes are less than about 15 $\mu$ m, and more preferably, less than about 12  $\mu$ m, to avoid clogging of devices which dispose the phosphors. In one embodiment, the grain size of each phosphor type varies. In certain specific embodiments, the grain size of SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu is less than about 10  $\mu$ m and the grain size of SrS:Eu is less than about 12  $\mu$ m. Other devices, however, can be prepared with larger grain sizes.

Although unabsorbed light emitted from the LED contributes to color rendering, unabsorbed light can sometimes escape without mixing with light emitted from the phosphors, resulting in a reduced overall efficiency of the device. Thus, in one embodiment, the LED and composition are positioned within a reflector cup. A reflector cup can be any depression or recess prepared from a reflecting material. By positioning the LED and phosphor particles in a reflector cup, unabsorbed/unmixed LED-emitted light can be reflected either back to the phosphor particles to eventually be absorbed, or mixed with light emitted from the phosphors.

FIG. 3 shows a schematic of the device of the present invention. Lamp 20 comprises LED 22. LED 22 is positioned in a reflector cup 28. LED 22 emits light in a pattern indicated by lines 26. A phosphor mixture 24 is positioned in the pattern 26. It can be seen that some unabsorbed light emitted by LED 22 can reflect from walls of reflector cup 28 and back to phosphor mixture 24. In this example, reflector cup 28 can modify light pattern 26 if light is reflected into a space not previously covered by the initial light pattern (e.g. in the case of a parabolic reflector). It is understood that one of ordinary skill in the art can provide reflector cup 28 in any shape that optimizes reflection of light back to mixture 24, or optimizes positioning of LED 22 to provide a light pattern for efficient conversion. For example, the walls of reflector cup 28 can be parabolic.

Another aspect of the present invention provides an alternative design to a green LED. Green LEDs have been developed only recently. Current green LEDs, however, are notoriously more inefficient than blue LEDs. In addition, emitted radiation from green LEDs exhibits wavelength shifts with an increase in temperature, which is an undesired characteristic.

Thus, this aspect of the present invention provides a device comprising a green phosphor and a blue light emitting diode, for providing an excitation radiation to the phosphor. By taking

advantage of down-conversion, the blue light can be converted to green light via the green phosphor. This device is comparable to a green LED yet eliminates the disadvantages of green LEDs, such as providing comparable efficiencies to blue LEDs and minimizing radiation energy shifts with increasing temperature. In one embodiment, the green phosphor is SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu. High luminous equivalents values of ~ 575 lm/W can be achieved with this phosphor at a maximum wavelength of about 535 nm, which is far superior to any other green LED or alternative. High absorption of excitation radiation is preferred to eliminate a significant amount of blue LED radiation which may spoil efficiency and/or color saturation.

The function and advantage of these and other embodiments of the present invention will be more fully understood from the examples below. The following examples are intended to illustrate the benefits of the present invention, but do not exemplify the full scope of the invention.

Example 1: Preparation of SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu and SrS:Eu Phosphor Mixture

SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu was produced by the method of P. Benalloul, et al., J. Alloys Compounds 227 (1998), 709, and references cited therein.

The powders of the two phosphors are stirred in weighted amounts, which correspond to the desired power fractions of the three colors, into a liquid polymer precursor. A preferred polymer precursor is a standard precursor for 5 mm LED lamps, 'Hysol ST'.

Example 2: Adjusting power fractions

This example illustrates a method for adjusting power fractions at desired correlated different color temperatures, and these power fractions are listed in Table 1. Starting from known or measured spectra of a (In,Ga)N LED, the green (SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu) and the red (SrS:Eu) emitting phosphor, a first approximation is made about respective power fractions of each color to obtain a desired spectrum that will result in optimal CCT/CRI values. This is achieved typically by performing a best estimate of the respective weights of the two phosphors. The mixture is then prepared and the mixture is illuminated with the LED. In this example, the wavelength of radiation is 460 nm. A trial spectrum is then obtained.

If the first trial spectrum does not achieve the CCT/CRI values of the desired spectrum,

small amounts of the appropriate phosphors can be added and a new trial spectrum can be obtained. This step is repeated until the trial spectrum closely matches the desired spectrum.

Table 1 is generated by adding spectra of the three components: the LED, SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu, and SrS:Eu, with respective coefficients which correspond to the power fractions. A composite spectrum is then obtained. The composite spectrum is evaluated using CIE recommended software (e.g. CIE 13.3-1995) for calculating CCT and CRI values. By this procedure, the desired CCT/CRI is converted into a desired spectrum. If CCT and Ra do not agree with the expectation within acceptable tolerances, a second iteration is performed to modify the power fractions in a systematical way. Subsequent iterations can be accomplished by numerical optimization, e.g. Simplex or Variable Metric Method can be used for automating the procedure.

Table 1 shows example power fractions for the phosphor mixture of Example 1.

Table 1

| Color Temperature (K) | SrGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :Eu (green) | SrS:Eu (red) | LED (blue) |
|-----------------------|--|--------------|------------|
| 2700                  | 28   | 61           | 11         |
| 3000                  | 32   | 55           | 13         |
| 4000                  | 34   | 45           | 21         |
| 5000                  | 35   | 39           | 26         |
| 6400                  | 37   | 31           | 32         |
| 8000                  | 34   | 29           | 37         |

The luminous equivalent of the resulting emitted light is about 310 ( $\pm 4$ ) lm/W.

### Example 3: 5 mm LED LAMP

An example of a lamp of the present invention is described here. An Hysol ST slurry comprising a phosphor mixture of 7.6 wt% of SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu and 10.4 wt% SrS:Eu was positioned in a reflector cup in a 5 mm lamp design of Hewlett-Packard. The average particle size of SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu was about 9  $\mu\text{m}$  and the average particle size of SrS:Eu was about 11.5  $\mu\text{m}$ . Using a blue (In,Ga)N LED with an excitation radiation of 460 nm, a CCT of 4000K and a CRI of 91 was achieved.

Those skilled in the art would readily appreciate that all parameters listed herein are meant to be examples and that actual parameters will depend upon the specific application for which the methods and apparatus of the present invention are used. It is, therefore, to be understood that the foregoing embodiments are presented by way of example only and that, within the scope of the appended claims and equivalents thereto, the invention may be practiced otherwise than as specifically described.

CLAIMS

What is claimed:

1. A composition comprising:  
a mixture of a first phosphor and a second phosphor, each phosphor comprising a host sulfide material and a rare earth dopant and each phosphor capable of being excited by a common light emitting diode.
2. The composition of claim 1, wherein the dopant is selected from the group consisting of Eu<sup>2+</sup> and Ce<sup>3+</sup>.
3. The composition of claim 2, wherein the dopant is the same in the first and second phosphor.
4. The composition of claim 3, wherein the dopant is Eu<sup>2+</sup>.
5. The composition of claim 3, wherein the dopant is Ce<sup>3+</sup>.
6. The composition of claim 1, wherein the sulfide is selected from the group consisting of CaS, SrS and a thiogallate.
7. The composition of claim 6, wherein the thiogallate is SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>.
8. The composition of claim 1, wherein the first phosphor is a green phosphor and the second phosphor is a red phosphor.
9. The composition of claim 8, wherein the first phosphor is SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu.
10. The composition of claim 8, wherein the second phosphor is selected from the group consisting of SrS:Eu and CaS:Eu.
11. The composition of claim 3, wherein the dopant is present in a concentration from about 0.1 mol% to about 8 mol%.

12. The composition of claim 11, wherein the first phosphor comprises a  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$  host material and the dopant is present in a concentration from about 2 mol% to about 4 mol%.

13. The composition of claim 12, wherein the second phosphor comprises a  $\text{SrS}$  host material and the dopant is present in a concentration from about 0.3 mol% to about 0.8 mol%.

14. The composition of claim 1, wherein the common light emitting diode is a blue light emitting diode.

15. The composition of claim 14, wherein each phosphor is capable of being excited by radiation at a wavelength from about 450 nm to about 480 nm.

16. The composition of claim 1, wherein the composition is particulate.

17. A lamp comprising the phosphor of claim 1.

18. A composition comprising:

a mixture of a first phosphor and a second phosphor, each phosphor comprising a host material and a rare earth dopant, the first phosphor capable of being excited by a light emitting diode and the second phosphor capable of being excited by an emission of the first phosphor.

19. The composition of claim 18, wherein each phosphor is capable of being excited by a blue light emitting diode.

20. The composition of claim 19, wherein the first phosphor is a green phosphor and the second phosphor is a red phosphor.

21. A device comprising:

a light emitting diode, for emitting a pattern of light; and  
a composition comprising a mixture of a first phosphor and a second phosphor, each phosphor comprising a host sulfide material and a rare earth dopant, the composition being positioned in the light pattern.

22. The device of claim 21, wherein the light emitting diode has an emission at a wavelength from about 450 nm to about 480 nm.
23. The device of claim 22, wherein the device is a lamp.
24. The device of claim 23, wherein the lamp is a white light lamp.
25. The device of claim 24, wherein the lamp is capable of emitting radiation having a color rendering index, Ra of at least about 70 at a color temperature from about 2700 K to about 8000 K.
26. The device of claim 24, wherein the lamp is capable of emitting radiation having a color rendering index, Ra of at least about 80 at a color temperature from about 2700 K to about 8000 K.
27. The device of claim 24, wherein the lamp is capable of emitting radiation having a color rendering index, Ra of at least about 90 at a color temperature from about 2700 K to about 8000 K.
28. A device comprising a green phosphor and a blue light emitting diode, for providing an excitation radiation to the phosphor.
29. The device of claim 28, wherein the green phosphor is SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>.

(24) 2002-60747 (P2002-6:\_A)

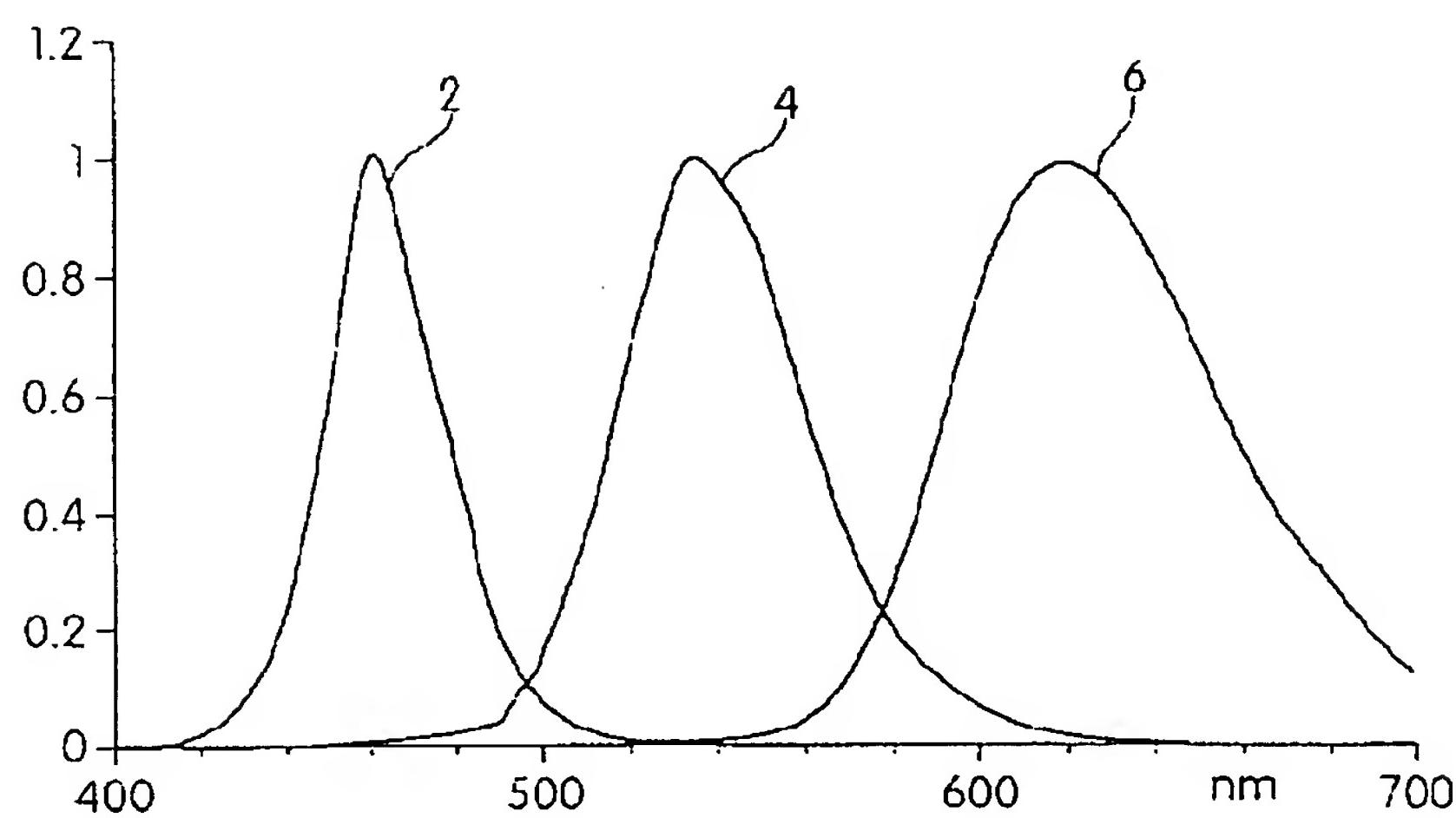


Fig. 1

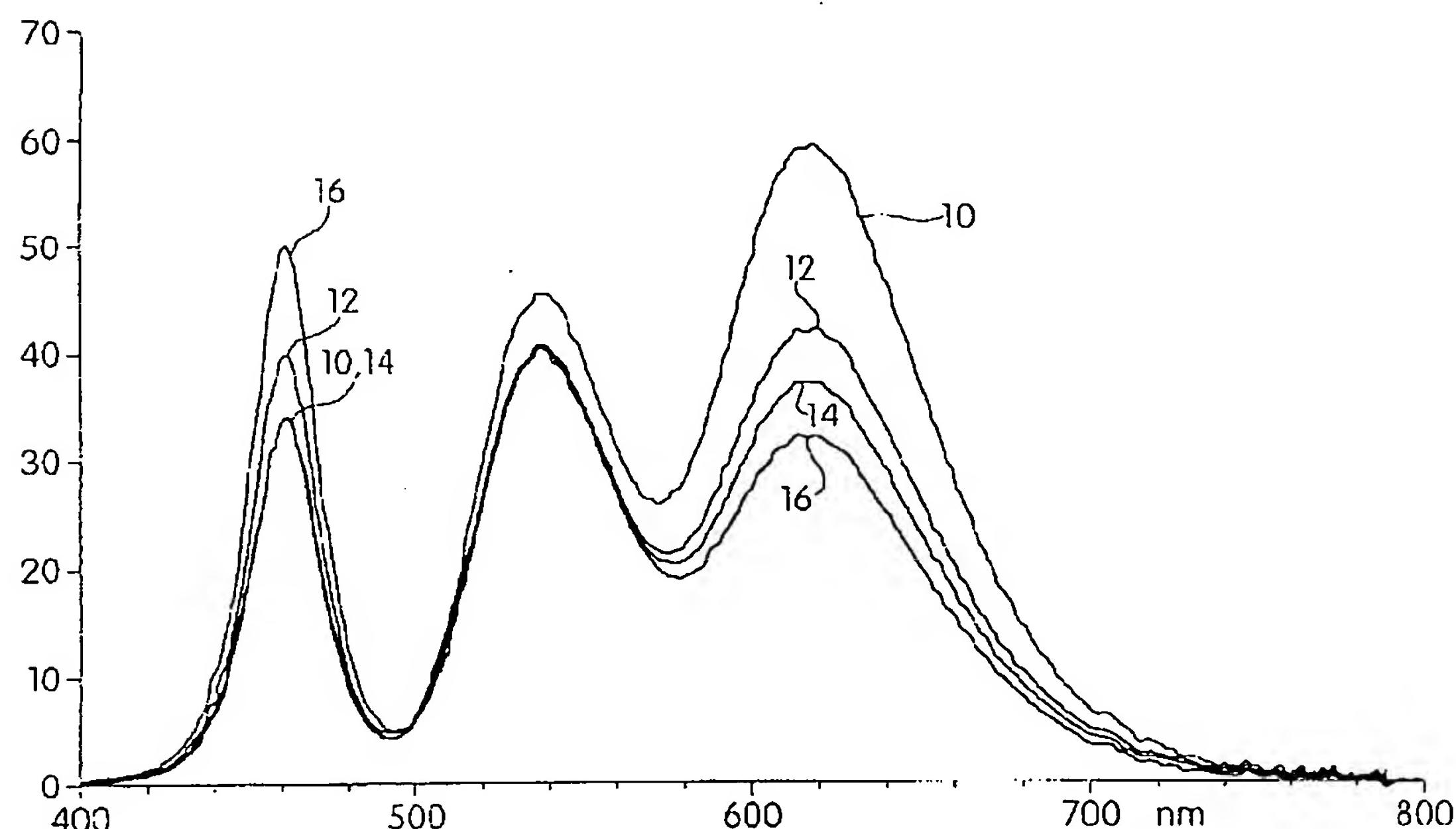


Fig. 2

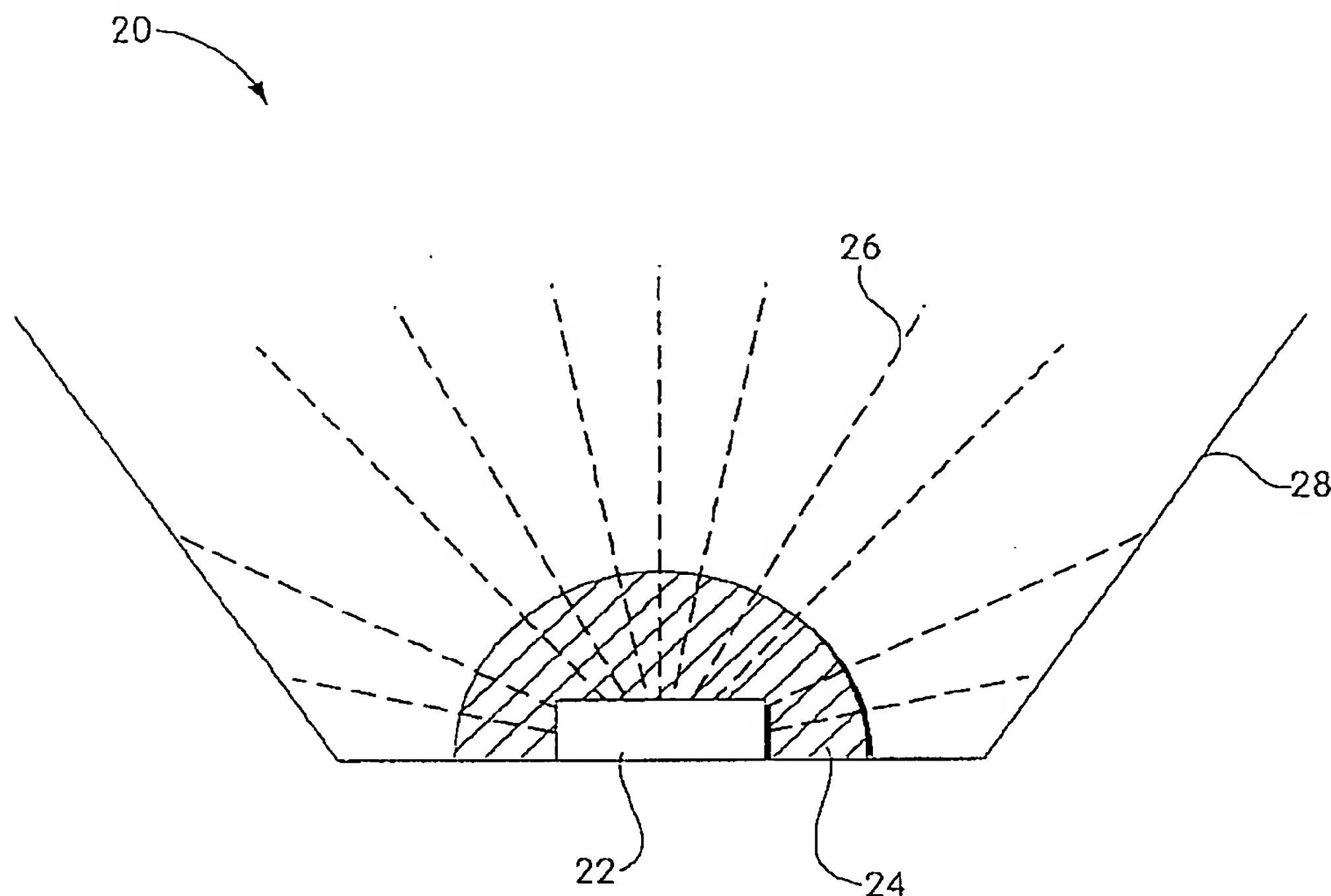


Fig. 3

ABSTRACT

The present invention relates to a tri-color lamp for generating white light. In particular, the invention relates to a phosphor mixture comprising two phosphors having host sulfide materials that can absorb radiation emitted by a light emitting diode, particularly a blue LED. This arrangement provides a mixing of three light sources — light emitted from the two phosphors and unabsorbed light emitted from the LED. The phosphors can contain the same dopant, such as a rare earth ion, to allow matching of the phosphors in relation to the LED emitted radiation. Power fractions of each of the light sources can be varied to achieve good color rendering. The present invention also relates to an alternative to a green LED comprising a single green phosphor that absorbs radiation from a blue LED. A resulting device provides green light of high absorption efficiency and high luminous equivalent values.